Japanese Laid-Open Patent Application No 03-139574

1/1 WPIL - (C) Derwent

AN - 1991-218533 [30]

XA - C1991-094967

TI - Mat anionic electrodeposition paint compsn. - contains crosslinking resin particle comprising aminoplast and contg. surface layer of sulphonic acid gp. sulphonate gp. etc.

DC - A14 A21 A82 G02 M11

PA - (NIPA) NIPPON PAINT CO LTD

PN - JP03139574 A 19910613 DW1991-30 *

AP: 1989JP-0277880 19891025

- JP2525256 B2 19960814 DW1996-37 C09D-005/44 6p

FD: Previous Publ. JP3139574

AP: 1989JP-0277880 19891025

PR - 1989JP-0277880 19891025

AB - JP03139574 A

Paint compsn. contains 10-50 wt.% (to the paint resin solid content) of crosslinking resin particles of average particle size of 0.02-1 micron, which mainly consist of an aminoplast resin and a polycarboxylic acid resin including at least a part neutralised with a basic material and having the acid value of 20-200 and the hydroxyl value of 4-130 and have the surface layer contg. 0.01-0.3 m mol/g of sulphonic acid gp., sulphonate gp., phosphoric acid gp., phosphonate gp. or salts by sulphonic acid-or phosphoric acid gp.-conversion.

 USE/ADVANTAGE - The paint compsn. has excellent adhesion to substrate and provides stable matting effect producing neither sheariness with organic sulphonic acids added nor any change in glaze even after long term use. (8pp dwg.No 0/0)

19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平3-139574

®Int. Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)6月13日

C 09 D 5/44 5/00 PRZ PNY

8016-4 J 7038-4 J 8215-4 J

5/00 PNY 161/28 PHK

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

②発明の名称 艶消アニオン電着塗料組成物

②特 願 平1-277880

20出 願 平1(1989)10月25日

⑩発明者 庄

克 彦

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社

内

内

⑩発明者 竹迫 祥一

大阪府寝屋川市池田中町19番17号

弓 日本ペイント株式会社

烟発 明 者 石 井

敬 三

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社

内

⑩発明者 広瀬

正夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社

内

勿出 顋 人 日本

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

四代 理 人 弁理士 伊藤 武雄

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

艶消アニオン電着塗料組成物

2. 特許請求の範囲

酸価20~200.水酸基価4~130のボリカルボン酸樹脂で、少なくとも一部が塩基性 物質で中和されたもの

およびアミノアラスト樹脂を主成分として含み、表面にスルホン酸基またはリン酸基換算で0.01~0.3m mol/gのスルホン酸基または硫酸エステル基、リン酸基、リン酸基ステル基、リン酸基、リン酸性ステル基、サン酸性の塩を有する平均粒径0.02~1μの架橋樹脂粒子を塗料樹脂固形分の10~50重量%含有せしめてなる艶消アニオン電着塗料組成物

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明は艶消アニオン電着塗料組成物に係り、さらに詳しくは密着性、塗膜性能にすぐれ且つ長期間安定な艶消効果を示す塗膜が得られるアニオン

電着塗料組成物に関するものである。

従来技術

跑消電脊塗装、特にアニオン電脊塗装には従来から種々の組成物および塗装方法が提案されている。

例ミホ等ののようなと、 特開昭のでは、特別では、 特別では、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 がでは、 ができる。 のでは、 ができる。 のでは、 はポリエステル、ポリエーテルなど分子量の比較的小さいポリマーを添加し、粘着性、密着性の改善をはかることも例えば特開平1-158082号等に提案されているが、塗膜から有機スルホン酸が溶出するなど安定した艶消塗膜が得られない問題点を解決するものではない。

電音速装物を未硬化の状態で有機スルボンを表でである。 では没力を表でない。 を表ででは、 を表ででは、 を受ける。 では、例えば、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、のでは、 では、 のでは、 では、 のでは、

他方電着塗料組成物中に、架橋樹脂粒子を艶消剤として添加し、母体樹脂と架橋樹脂微粒子との界面での屈折率の差により艶消効果を得ることも、例えば、特開昭 5 6 - 4 9 7 6 6 号、特開昭 5 8 - 9 3 7 6 2 号、特開昭 6 3 - 6 3 7 6 0

発明が解決しようとする問題点 そこで倒脂の屈拆率を制御せずとも簡単な方法 で、基材密着性に優れ、しかも有機スルホン酸

類を添加する時の艶ムラ、長期間使用時の艶変化のない安定した艶消効果の得られる有効なアニオン電養塗料組成物を提供することが本発明目的

問題点を解決するための手段

本発明に従えば上記目的が酸価20~200、水酸基価4~130のポリカルボン酸樹脂で、少なくとも一部が塩基性物質で中和されたもの

およびアミノブラスト樹脂を主成分として含み、表面にスルホン酸基又はリン酸基換算で0.01~8のスルホン酸基または硫酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、カン酸基、サカ社径0.02~1μの架橋樹脂粒子を塗料樹脂固形分の10~50重量%含有せしめてなる。

本発明の艶消アニオン電着塗料組成物は少なくと も部分中和されたポリカルボン酸樹脂とアミノア ラスト樹脂を主ビヒクルとして含む通常の焼付硬 化型アニオン電着塗料をベースとしたものであ る。

ボリカルボン酸 樹脂としては酸価が20~200、水酸蒸価が4~130のアクリル樹脂、エボキシ樹脂、アルキド樹脂、ボリエステル樹脂等で、なかでも塗膜性能等の点で特に好ましいのはアクリル樹脂である。

かかるアクリル樹脂は、例えばアクリル酸、メタ アクリル酸、クロトン酸、ビニル酢酸、イタコン エチレン性不飽和カルボン酸の使用量が3重量 %未満で、樹脂酸価20に満たぬ場合はアクリル系共重合体を塩基性物質で中和し、水溶化乃至は水分散性ならしめることが困難で、また酸価が大にすぎると、電着塗装役塗膜の再溶解をおこしたり

塗膜の肌荒れをおこし塗膜外観を低下させるので 好ましくない。

また水酸基含有アクリル系単量体は所定水酸基 価を得るに必要量、即ち全単量体に対し1~30 重量器、好ましくは5~20重量%の割合で用い られるこの単量体重が1重量%未満では樹脂の水 酸基価が4未満となり、アミノ樹脂との架橋が 分でなく、塗膜の耐薬品性、耐汚染性、硬度 の膜物性が悪くなり、また30重量%をこえると 、連膜の耐食性、平滑性が失われ外観が悪くなり不 適当である。

ボリカルボン酸例脂の分子量は通常10.000 ~100.000程度であり、カルボギシルを 少なくとも一部を塩基性物質、例えば有機アミン あるいはアンモニアで中和し、水溶性乃至ははアンモニアで中和し、水溶性乃至ははたり ではモノメチルアミン、ジメチルアミン、トリエチルア ミン、モノイソプロピルアミン、ジイソアロピルア アミン、ジメチルアミノエタノール、ジエチルア ミノエタノールなどの有機アミンあるいはアンモ ニアが好適に使用せられる。

アミノ樹脂としては、メラミン樹脂、尿素樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、アセトグアナミン樹脂等が使用できるが、特にメラミン樹でもメタノール、エタノール、プロパノールなど一個アルコールにより少なくとも部分的にエーテル化された水 雅溶性のメチロールメラミンが適当である。

かかる樹脂粒子は、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂等のいづれの

樹脂であってかまわないが、製法の容易さからア クリル樹脂粒子であることが特に好ましい。 スルホン酸基、硫酸エステル基,リン酸基、リン酸 エステル茲又はそれらの塩を表面に有する粒子径 0.02~1μの架橋アクリル樹脂做粒子は、 (a) 分子内に2コ以上のラジカル重合可能なエ チレン性不飽和基を有する単量体(架橋用単量 体)、例えばエチレングリコールジアクリレー ト、エチレングリコールジメタアクリレート、ト リエチレングリコールジメタアクリレート. テト ラエチレングリコールジメタアクリレート、1. 3-ブチレングリコールジメタアクリレート。 トリメチロールプロパントリアクリレート、トリ メチルプロパントリメタクリレート、1、4-ブ タンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリ コールジアクリレート、1、6-ヘキサンジオー ルジアクリレート、ペンタエリスリトールジアク リレート、ペンタエリスリトールトリアクリレー ト、ペンタエリスリトールテトラアクリレート。 ベンタエリスリトールジメタクリレート、ベンタ

エリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリ スリトールテトラメタクリレート, グリセロール ジメタリレート, グリセロールジアクリレート, グリセロールアタロキシジメタリレート, 1. 1.1-トリスヒドロキシメチルエタンジアクリ レート、1、1、1ートリスヒドロキシメチルエ タントリアクリレート、1、1、1-トリスヒド ロキシメチルエタンジメタクリレート, 1.1. 1-トリスヒドロキシメチルエタントリメタクリ レート、1、1、1-トリスヒドロキシメチルブ ロバンジアクリレート、1、1、1-トリスヒド ロキシメチルプロパントリアクリレート、1. 1.1-トリスヒドロキシメチルプロパンジメタ クリレート、1、1、1一トリスヒドロキシメチ ルプロバントリメタクリレート、トリアリルシア ヌレート, トリアリルイソシアヌレート, トリア リルトリメリテート、ジアリルテレフタレート、 ジアリルフタレートおよびジビニルベンゼン.

(b) 分子内に重合可能な基を一つ有する単官能 性単量体、例えば、 「)カルボキシル基含有単量体、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など。

1) ヒドロキシル基含有単量体、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキとプロピルメタクリレート、ヒドロキヒプチルメタクリレート、アリルアルコール、メタアリルアルコールなど。

□)含量素アルキルアクリレートもしくはメタクリレート、例えばジメチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレートなど。

Ⅳ)重合性アミド、例えばアクリル酸アミド、 メタクリル酸アミドなど。

V) 重合性ニトリル、例えばアクリロニトリ ル、メタクリロニトルなど。

VI) アルキルアクリレートもしくはメタクリ レート、例えばメチルアクリレート,メチルメタ クリレート, エチルアクリレート, ローブチルア クリレート, ローブチルメタクリレート, 2-エ チルヘキシルアクリレートなど。

VII) 重合性芳香族化合物、例えばスチレン、 α-メチルスチレン、ビニルトルエン、 t - ブチ ルスチレンなど。

WD)α-オレフィン、例えばエチレン、プロビ ニレンなど。

(X) ビニル化合物、例えば酢酸ビニル、プロビオン酸ビニルなど。

X)ジェン化合物、例えばブタジェン・イソブレンなど。

XI) 含ケイ素アルキルアクリレート・メタク リレートもしくは含ケイ素ビニル化合物、例え ばァーメタクリロキシプロビルトリメトキシシ ラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエ トキシシランなど。

X II) 含フッ素化合物

の少なくとも1種を、通常の乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、NAD重合、沈澱重合、後

乳化法等により共重合させ、所望により粉砕、筋分けすることにより得られるが、所定粒径の微粒子を得るのに乳化重合法、ソープフリー重合法によることが最も好都合である。

本発明で使用せられる架橋樹脂粒子表面にはスルホン酸基またはリン酸基慎算で 0.01~0.3 m mol gのスルホン酸基、硫酸エステル基リン酸基、リン酸エステル基あるいはそれらの塩を有する必要がある。

スルホン酸基、硫酸エステル基等を有する開始剤

としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどがあげられ、所望により他の重合開始剤、例えば有機過酸化物、有機アゾ化合物、レドックス開始剤などとの組合せで使用せられる。

スルホン酸基、硫酸エステル基等を有する乳化剤 としては、例えばRA-1022、24(日本乳 化剤佛製):エレミノールJS-2(三洋化成酶 製)、アクアロンHS-10(第一工業製薬 脚製)などのスルホン酸基、硫酸エステル基等を有するアニオン性反応性乳化剤が市販されており、これらが好都合に使用せられる。

リン酸基、リン酸エステル基を有する乳化剤としてはニューフロンティアA229E(第一工業製薬㈱製)などがある。

かかる乳化剤の使用量は全 単 量 体 に 対 し 、 0 . 1 ~ 2 0 % 、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 %程 度である。

スルホン酸基、硫酸エステル基等を有する単量体としては、例えばナトリウムー 2 ースルホエチルメタクリレート、ナトリウムー 2 ースルホエチルメタクリレート、スチレンスルホン酸ナトリウム・Nー(2 ースルホアロピル) - Nーメタクリリロート、NージメチルアンモニウムルオキシエチルーN、Nージメチルアンモニウムベタイン(SPE)、2 ーアクリルアミドがあるサースチルプロバンスルホン酸(AMPS)等が有する単量体としては、2 ー (メタ)アクロイルオキ

整性物質、溶剤等を適宜加えることができる。 本発明における電着塗装を実施する場合の電着塗料浴の固形分濃度は4~15重量%が適当である。4重量%以下の場合には塗装電圧が高くなりすぎ、15重量%以上では塗装系の系外への損失が大きく経済的でない。また、電着塗装は電着塗 料浴温15~35℃、塗装電圧80~350 V及び処理時間1~5分の条件で通常行われる。

本発明の競消電着塗装方法に適用できる被塗物は 導電性を有するものであれば特に限定されない が、被塗物としてアルミニウム又はアルミニウム 合金を用いた場合には、平滑性等の性能にも優れ た均一な競消塗膜が得られることから特に本発明 の方法が好適である。

本発明方法は電替塗装物全般にわたって適用される ものであるが、特にアルミサッシの艶消に好適。 シエチルアシッドフォスフェートなどがある。また前述のアニオン性反応性乳化剤も反応性単量体として使用可能である。かかる単量体は全単量体に対し0.1~20%、好ましくは0.5~5%の割合で用いられる。

本発明の樹脂粒子は上述の如き方法で架橋樹脂粒子表面に、スルホン酸基またはリン酸基換算で0.01~0.3 m mol/gのスルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基あるいはそれらの塩が担持せしめられる。

かかる酸性基の量がスルホン酸基またはリン酸 基換算で 0 . 0 1 m m o l / g 未満であると 本発明効果が十分に達成されず、また 0 . 3 m m o l / gをこえると、硬化促進が大となり望ま しくない。

本発明の艶消のアニオン電着塗料組成物には上記必須成分以外に、所望により乾きムラ、水洗性を改善するための界面活性財; 艶消補助, 平滑性改善のための類料; 平滑性, 艶消改善のためのワックス, ラテックス等: 着色剤, 可塑剤, 酸性, 塩

である.

本発明では、スルホン酸基または硫酸エステル 基、リン酸基、リン酸エステル基を粒子が有しているため、硬化前に酸性処理する方法のように酸 性処理剤からの引き上げ時や、水洗時に流される ことがなく斃ムラが生じにくい。また母体樹脂 を対り、長期の使用に際しても浴中塗装組成の 変動が小さくなる。

以下実施例により本発明を説明する。これらの例

中特にことわりなき限り部および%は重量によ る

得られた架橋樹脂粒子の平均粒子径は305nm、硫酸エステル基換算含量は0.044mmol/g樹脂で、水酸基含量は0.15mmol/g樹脂であった。

製造例2

100部(スチレン30部、メタクリル酸メチル18部、アクリル酸 n ーブチル38部・2ーヒドロキンチルメタクリレート2部・ネオペンチルグリコールジメタクリレート10部・KBMークリコールジメタクリレート10部・KBMークリコールジメタクリレート10部・KBMークリコールジョンをおける。 20部・脱イオン水20部)を80℃に昇温した脱イオン水20部に1時間保温・攪拌を維持させエマルジョンを得た。

得られた架橋樹脂粒子の平均粒子径は90 nm. 硫散エステル基換算含有量0.013mmol g樹脂,水酸基含有量0.15mmol/g 樹脂であった。

製造例山

反応容器に脱イオン水225部を仕込み80℃に 昇温しておく。RA-1022 5部、脱イオン 水150部およびモノマー混合物100部 (MMA43部、NBA30部、HEMA2部、 ステンレスピーカー中で、アクリル樹脂アミン中 和物 (コータックスWE-866:東レ製) 22 部,モノマー混合物(スチレン30部,メタクリ ル酸メチル13部、アクリル酸ループチル45 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレール2部。 ネオペンチルグリコールジメタクリレート10 部、RA-1022(日本乳化剤)2部)、脱イ オン水200部をよく攪拌し、モノマー乳化液と した。実施例1と同様の反応容器中でこのモノ マー乳化液および開始剤水溶液(A.C.V. A. I部,トリエチルアミンO. 612部,脱イ オン水308部に1時間かけて滴下した。さらに 1 時間保温、攪拌を継続しエマルジョンを得た。 得られた架橋樹脂粒子の平均粒子径は95nm、 硫酸エステル基換算含有0.011m mol/ g 樹脂,水酸基含有量 O . 2 1 m m o l / g 樹脂であった。

製造例3

製造例 2 と同様にRA-1022(日本乳化剤) 2部、脱イオン水150部およびモノマー混合物

E H M A 1 5 部、 N P G D M 1 0 部)からプレエマルションを調整した。このプレエマルションをA P S O . 5 部を脱イオン水 2 0 部に溶解させたものと共に 1 時間かけ滴下した。さらに 1 時間反応を継続し、良好なエマルジョンを得た。

製造例5

製造例 2 と同様に、ニューフロンティア A 2 2 9 E (第一工業製薬) 5 部、脱イオン 水 1 0 0 部およびモノマー混合物 (スチレン 3 0 部、メタクリル酸メチル 1 8 部、アクリル酸 n ーブチル 3 7、5 部、2 ーヒドロキシエチルアクリレート 2 部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート 1 0 部、K B M - 5 0 3 2、5 部)からモノマー乳化液を調製した。

このモノマー乳化液および開始削水溶液 (A . C . V . A O . 5部、ジメチルアミノエタノー

ル O . 3 2 部、脱イオン水 2 0 部)を 8 0 ℃に昇温した脱イオン水 1 2 4 部に 1 時間で滴下し、さらに 1 時間保温、撹拌を維持させエマルジョンを得た。

得られた架橋樹脂粒子の平均粒子径は132nm,リン酸エステル基換算含量は0.102mmの1/g樹脂、水酸基含量は0.15mmの1/g樹脂

皮施例1 コータックスWE-866(固形分酸化56.8.水酸基価43)68部・サイメル285(三井東圧製メラミン協脂)35.3部・トリエチルアミンの、7部の混合物に脱イオン水721部を加え、均一なエマルジョンとした。そこに製造例1のエマルジョン175部を加え電着塗料組成物を得

次にアルミニウム板(J I S 9 5 0 0 に準ずるもの)を陽極とし 1 6 0 V の直流電圧にて 2 . 5 分間電 着塗装した。

次いで、被塗物を浴中より引き上げ水 通水にて水洗した後、180℃で30 分間焼付乾燥をおこなった。

爽施阅2~3

実施例1と同様の方法で製造例1のエマルジョンを150部、125部加えて電音塗料組成物とした。これら組成物を用い実施例1と同様方法で塗膜を作った。

実施例 4~7

実施例1と同様の方法で製造例2〜5で得られたエマルジョンを用いて電費 塗料組成物とした。これら組成物を用 い実施例1と同様方法で電費塗膜を得

各実施例で得られた塗膜の膜厚、光沢、外観、粘 群性、密 替性、鉛 筆 硬度を調べそれらの 結果を 第1表に示した。

第 1 表

実	施	(FI)	1	2	3	4	5	6	7
UH	脂粒	7	製造例1	" 1	" 1	" 2	<i>"</i> 3	. " 4	# 5
A2	合量 (°6	,	35	30	25	35	35	35	35
垄	挨 電	Æ	160	160	160	220	180	120	160
語	温 (℃	,	21	21	21	21	21	21	21
	装時間 (5	5)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
膜	厚(μ)	11.5	9.9	9.8	16.5	11.9	8.9	11.5
光	沢	値	10.9	20.7	42.3	14.9	28.0	35.Ü	25.0
71-	靓 (Δ))	良好			-	-	-	-
枯	若	性	良好		_	-	←	-	-
銮	脊	性	良好	-		-	-	· •	-
ìà	至 硬	度	-1 H	4 H	4 H	2 H	4 H	4 H	4 H

尚試験法は下記の通りである。

膜 厚:パーマスコープ膜厚計(渦電流式)

光沢值:60度鏡面反射率

外 観:目視

密着性: JIS H8602 4.7による

粘着性:カッターナイフの刃により削り取った島

膜の形状を目視にて判断

鉛筆硬度: JIS H8602 4.8による

特許出願代理人 弁理士 伊藤武雄



第1頁の続き

⑩発 明 者 青 木

勝 大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペイント株式会社 内